

審査の結果の要旨

氏名 保田 侑亮

本論文は5章からなり、第1章では序論、第2章では全原子分子動力学法を用いたシクロデキストリン (CD) / ポリエチレングリコール (PEG) 系ポリロタキサン分子ダイナミクス解析、第3章では全原子分子動力学法を用いたクラウンエーテル系ロタキサンの分子ダイナミクス解析、第4章では粗視化分子動力学法を用いた環動ゲルの伸長シミュレーションについて述べられている。

第1章では、本研究の背景として、空間的拘束により分子集合体を形成する超分子、その中でも環状分子と軸分子により形成され、環が軸上をスライドすることができるロタキサン・ポリロタキサンのダイナミクス、並びにその応用に関して議論している。応用先として特に強靱ポリマーの一種である環動ゲルについて詳述し、その物性、構造解析に関するこれまでの研究背景を紹介している。最後に環動ゲルの構造 - 物性相関、特にポリロタキサンのスライド運動と力学物性の相関を分子論的に結び付けた研究がこれまで存在しなかったことを強調している。

第2章では、全原子分子動力学法を用いて CD/PEG 系ポリロタキサンにおける環のスライド・回転運動の速さを定量し、さらに環のスライド運動の速さが軸上の自由エネルギー障壁によって支配されることが示されている。 α -CD/PEG 系ポリロタキサンにおける環、軸の並進拡散挙動を全原子分子動力学法により推定し、この予測が中性子準弾性散乱実験結果と精度よく一致する事を示した。その後、分子動力学シミュレーション結果を解析することで環状分子の軸上におけるスライド運動の速さを世界で初めて定量することに成功した (300 K において $1.42 \text{ \AA}^2/\text{ns}$)。さらに、このスライド運動の速さが軸と環の間に働く自由エネルギー障壁によって支配されることが明らかになり、この相関を定式化することに成功した。その後、 α -CD/PEG 系だけでなく、環と軸の間に働く相互作用、すなわち自由エネルギー障壁の異なる β -CD/PEG 系、 γ -CD/PEG 系においても環のスライド速度を定量したところ、測定されたスライドの速さが全く異なることを示した。

第3章では、CD/PEG 系ポリロタキサンと並んでロタキサンの分野において有名な分子である、クラウンエーテル系ロタキサンにおける環のスライド運動を定量した。その結果、環のスライド速度は主鎖にカルボニル基がない場合は環が軸上を比較的自由にスライドできるのに対し、カルボニル基がある場合はない場合と比較して大幅に減速することが明らかになった。この結果をもとに実際に主鎖にカルボニル基を持たないロタキサンをデザインし、中性子準弾性散乱実験によって分子ダイナミクスの観測を試みたところ、環、軸単体だと並進拡散ダイナミクスしか示さないのに対して、ロタキサンの場合は並進拡散に加えて内部運動に起因すると考えられるダイナミクスが確認された。

第4章では、ポリロタキサン同士を架橋することで得られ、柔軟・強靱性を示す環動ゲルにおける構造 - 物性相関について述べた。2章に示した全原子分子動力学法による解析から、スライド速度が伸長の時間スケールと比較して十分高速であることが明らかになったため、本研究では十分高速にスライドするポリロタキサン・環動ゲルの粗視化モデルを作製し、一軸伸長下における応力ひずみ曲線を取得した。その結果、作製したモデルは実験的に知られている柔軟・高伸長性を再現した。伸長下における構造解析から、環動ゲルは伸長下においてスライド運動により部分鎖長分布が変化する事が明らかになった。さらに理論的検討により、このスライド量 N_{slide} によって環動ゲルのヤング率を定量的に定式化することに成功した。高伸長性に関しては、このスライド運動により軸高分子が伸長方向に引きずり出

されることが主要因であることが明らかになった。また、各軸の担うエネルギー弾性の解析から、環動ゲルは高伸長域において引きずり出された多数の軸が力を支えることで力を網目全体に分散し、強靱性に寄与することが明らかになった。

第5章は結論として、本研究全体を総括するとともに、将来への展望について述べている。

本研究では、ロタキサン・ポリロタキサンにおけるスライド運動の定量・定式化に加え、ポリロタキサンを原料とする環動ゲルにおける特異な力学物性発現に対するこのスライドの寄与を定式化・分子モデルの構築に成功した。本研究はロタキサン・ポリロタキサンが応用される分子マシン（2016年ノーベル賞）や環動ゲルを含む強靱高分子材料の化学構造・分子構造を今後デザインしていくうえで基礎となる定式を提唱しており、科学・工業のいずれの面においても広い応用が期待される。

本論文の内容は、伊藤耕三、眞弓皓一、森田裕史、岡崎進、横山英明、戸田昌利、藤本和士、山田武、日高悠太との共同研究であるが、論文提出者が主体となって計算・実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。

以上 2020 字